

На правах рукописи

БЕЛОВ ПАВЕЛ ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ПЕРСОНАЛЬНЫЕ ПАССИВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ
ДОЗИМЕТРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНОЙ
ЭКСПОЗИЦИИ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ
В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ**

02.00.02 - аналитическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань 2004

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Евгенийев Михаил Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Новиков Вячеслав Федорович

кандидат химических наук,
доцент Савельева Наталья Ивановна

Ведущая организация: Казанский государственный технический
университет им. А.Н.Туполева

Защита состоится " ____ " _____ 2004 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04. по химическим наукам при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18, химический факультет, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу:
420008, г.Казань, ул.Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть, Ученому секретарю диссертационного совета К 053.29.02 Зазыбину А.Г.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Зазыбин А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Современное состояние знаний о токсических свойствах веществ диктует необходимость непрерывного определения токсикантов при концентрациях на несколько порядков более низких, чем прежде, и, кроме того, оценки персональной кумулятивной экспозиции в течение всей жизни человека, причем в различных условиях (дома, на работе, в транспорте, на отдыхе).

Персональный уровень экспозиции токсикантами невозможно оценить интегрированием фоновое загрязнение окружающей среды или жилых помещений. Это связано с тем, что концентрация токсичных соединений в окружающей среде может измениться в течение нескольких часов или даже минут. Поэтому нужны непрерывные и, что важно, персональные измерения экспозиции в течение длительных промежутков времени.

По экономическим соображениям трудно представить возможность использования для оценки персональной экспозиции отдельных индивидов анализаторов непрерывного действия (например, хемилюминесцентных, мобильных хроматомасспектрометров или других приборов). Для определения длительной экспозиции токсикантов, оценки дозы и эффекта их воздействия удобно использовать новые аналитические технологии, основанные на принципе пассивной дозиметрии, в первую очередь персонального варианта.

К числу приоритетных загрязнителей окружающей среды относятся ароматические амины и гидразины, которые представляют собой важнейшие классы органических соединений и широко используются в химической технологии и фармации.

Чувствительное и селективное определение высокотоксичных аминосоединений в воздушной матрице является сложной задачей, поскольку в анализируемых пробах воздуха, представляющих собой неустойчивые системы с постоянно изменяющимся составом, могут одновременно находиться органические и неорганические соединения различной природы. Специфика значительной части аминосоединений, имеющих высокую полярность, слабо выраженные хромофорные, электрофорные или флуорофорные свойства, ограничивает применение многих методов в анализе вследствие низкой избирательности и чувствительности детектирования определяемых соединений.

Эффективным приемом улучшения аналитических характеристик

определяемых аминоксоединений является их дериватизация, которая практически безальтернативна при использовании пассивных химических дозиметров.

Цель работы состояла в разработке прототипа и изучении аналитических характеристик пассивных химических дозиметров для хемосорбционного концентрирования и хроматографического определения аминоксоединений из воздушной среды на основе селективных реакций химической модификации определяемых веществ.

Диссертационная работа выполнена при поддержке Международного Научно-Технического Центра (ISTC Projects # 1891).

Научная новизна:

-впервые предложен персональный пассивный химический дозиметр для оценки кумулятивной экспозиции ароматических аминов и гидразинов в воздушной среде;

-предложена методика определения пассивными дозиметрами длительной экспозиции аминоксоединений в воздухе;

-установлены условия избирательного концентрирования аминоксоединений с использованием пассивных химических дозиметров;

-установлены рабочие условия хроматографического определения ариламинов и гидразинов после их десорбции с селективного слоя пассивных дозиметров;

-изучено влияние мембран на эффективность хемосорбционного концентрирования аминоксоединений;

-установлено влияние носителей на эффективность хемосорбционного концентрирования аминоксоединений.

Практическая значимость работы.

Впервые предложен прототип пассивного химического дозиметра с химически модифицированным слоем сорбента для определения экспозиции токсичных аминоксоединений в воздухе. Разработаны методики определения ароматических аминов и 1,1-диметилгидразина в атмосфере лаборатории, табачном дыме и продуктах горения ракетного топлива. Результаты работы использованы в КФБАУ (МО РФ) и учебном процессе КГТУ в курсах "Экологический мониторинг" и "Контроль экологической безопасности производств".

На защиту выносятся:

- состав хемосорбционного слоя пассивного химического дозиметра для определения экспозиции токсичных аминоксоединений в воздухе;

- условия диффузионного переноса анализируемой воздушной массы к химическому модифицированному сорбенту;
- условия количественной десорбции образующихся при этом производных;
- условия хроматографического определения десорбированных производных аминокислот;
- результаты, полученные при исследовании массы хемосорбированных аминокислот от времени экспозиции пассивного дозиметра.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на II научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского Государственного Университета «Материалы и технологии 21 века» (Казань, декабрь 2002 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, сентябрь 2003 г.), V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием, (Санкт-Петербург, октябрь 2003 г.), итоговых научных конференциях КГТУ (Казань, 2001 - 2004).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 2 статьи и 12 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, пяти глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 39 рисунков, 15 таблиц, 12 схем и библиографию из 185 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе использована система ВЭЖХ HP 1100 (Hewlett-Packard, FRG), включающая четырехканальный градиентный насос HPG1311A с вакуумным дегазатором HPG1322A, ручной инжектор Reodyne 5525 HPG1328A, термостат колонки G1316A, диодно-матричный (ДМ) HPG1315A и флуоресцентный (ФЛ) HPG1321A детекторы с необходимым интерфейсом, 3D систему обработки результатов анализа ChemStation с программным обеспечением G2170AA. Разделение проводили на колонке Hypersil ODS 4*250 с использованием предколонки Hypersil ODS 4*50 мм. Объем инжектируемой пробы составлял 20 мкл.

Количественную обработку результатов хроматографических определений проводили с использованием Химической Станции по площадям хроматографических пиков. Идентификацию определяемых аминоксоединений в хроматограммах проводили как по временам удерживания, так и по результатам сопоставления спектров поглощения производных аминов, регистрируемых диодно-матричным детектором, с данными библиотеки спектров Химической Станции.

Полноту превращения аминов в производные при хемосорбционном концентрировании определяли по результатам хроматографического анализа. Для этого использованы синтетически выделенные производные этих соединений.

Для очистки десорбируемого раствора от силикагеля и других примесей использовано устройство для фильтрования проб НФ-25 с тефлоновыми мембранами (Медикант, Орел).

Для исследований применяли хроматографически чистые ацетонитрил и метанол (Криохром, Санкт-Петербург). Вода хроматографической чистоты получена на установке Simplicity 185 (Millipore, Франция). Обезвоживание растворителей в необходимых случаях проводили над молекулярными ситами 3А. 4-Хлор-5,7-динитробензофуразан (БФЗ) и 7-хлор-4,6-динитробензофуросан (БФО) предоставлены доц. Левинсоном Ф.С.

Анилин, п-хлоранилин, 3,4-дихлоранилин, N-метиланилин, N,N-диметиланилин, толуидин, дифениламин, гидразин, 1,1-диметилгидразин - химические соединения промышленного изготовления, очищены перегонкой по известным методикам. Контроль чистоты веществ проводили с использованием методов тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В качестве селективного слоя пассивных дозиметров использованы пластины для ТСХ марки Silufol (фракция силикагеля с размерами зерен 0,1-0,3 мм). Иммобилизация реагентов (БФЗ, БФО) проводилась пропиткой их ацетонитрильными растворами при контроле их массы по отношению к массе сорбционного фильтра. Сорбент с иммобилизованным реагентом помещали в корпус дозиметра, фиксируя его резьбовой крышкой.

Для создания паровоздушных смесей аминов использован герметичный бокс, в котором проводили испарение метанольных растворов определяемых веществ с рассчитанным содержанием аминов. Однородность концентрации веществ в воздушной среде создавалась

вентиляционной установкой. Определение содержания веществ в боксе проводилась хроматографическим методом с использованием поглотительных сосудов Рыхтера.

При длительных временах экспозиции пассивных дозиметров (больше часа) для создания постоянных концентраций аминосоединений в воздушной среде бокса был использован метод динамического создания газовой смеси, основанный на диффузии исследуемого газа через трубку из полимерного материала. Анализируемое вещество с помощью медицинского шприца вводили в ампулу из фторопласта, которую затем герметически запаивали. Через термостат пропускали чистый и сухой азот, который разбавлял диффундирующие через стенки ампул вещество до определенной концентрации. Количество вещества, диффундирующее через фторопласт, определяли по потере массы ампулы за определенный промежуток времени.

Прототип персонального пассивного химического дозиметра изображен на рисунке 1.

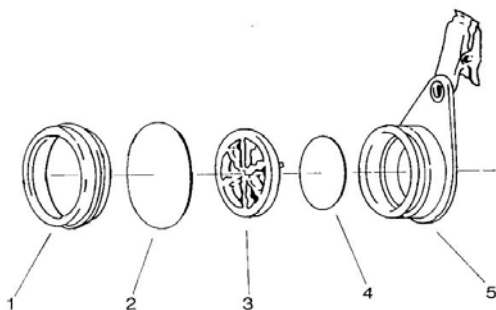


Рис. 1. Схема пассивного химического дозиметра для определения экспозиции токсичных веществ в воздухе: 1 - крышка, 2 - мембрана, 3 - диффузор, 4- сорбционный фильтр (сорбент), 5 - корпус.

В процессе эксплуатации ПД на сорбционном фильтре происходит хемосорбционное накопление токсикантов (RNH_2) в виде производных. После этого сорбент извлекали из корпуса пассивного дозиметра и проводили десорбцию образующихся на пористом носителе 5,7-динитробензофуразановых производных растворителями (метанол, ацетонитрил) в лабораторных условиях. На этой стадии возможно визуальное определение токсикантов по окраске носителя при концентрациях, соответствующим нескольким ПДК. Сорбат после фильтрации через тефлоновую мембрану подвергался хроматографическому анализу.

Природа и структура носителя индикаторной массы оказывает существенное влияние на хемосорбционные свойства селективного слоя,

во многом определяя скорость и полноту протекания реакции аналита с хромофорным реагентом в условиях диффузионного переноса анализируемой матрицы к рабочей поверхности пассивного химического дозиметра.

Изучена возможность использования модифицированного силикагеля для хемосорбционного извлечения аминосоединений (обращеннофазная хемосорбция). Для этого использован силикагель с химически привитыми фазами (рисунок 2). Фазы предоставлены проф. Кирилыным А.Д. (Москва, МИТХТ). При модификации силикагеля аминосодержащими соединениями ($\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), образование окраски в зоне индикации не регистрируется вовсе. Хроматографические исследования показали, что на модифицированном силикагеле в этих случаях отсутствует реагент, так как 4-хлор-5,7-динитробензофуразан в основном расходуется на реакцию с аминосодержащими кремнийорганическими соединениями.

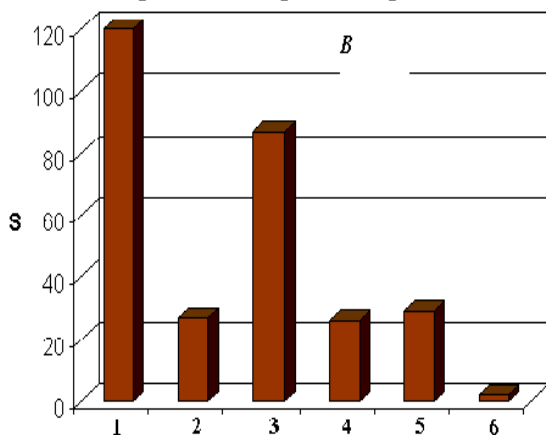


Рис. 2. Влияние носителей на эффективность хемосорбции N,N-диметиланилина селективным слоем пассивного дозиметра (1–немодифицированный силикагель, 2-5 модифицированные силикагели: 2- метилтрихлорсиланом; 3- диметилдихлорсиланом; 4- триметилхлорсиланом; 5 – тетраэтоксисиланом; 6 – γ -аминопропилтриэтоксисиланом)

Из представленного рисунка 2 видно, что хемосорбционная эффективность извлечения N,N-диметиланилина из воздушной среды на модифицированном силикагеле значительно ниже, чем на немодифицированном силикагеле. По-видимому, это обусловлено уменьшением активной поверхности силикагеля при модификации гидрофобными веществами. Кроме того, некоторая часть N,N-диметиланилина теряется, по-видимому, на побочные реакции с кремнийорганическими веществами или примесями в них. На это указывает несовпадение количества токсиканта, присутствующего в

воздушной среде бокса, и обнаруженных на селективном слое пассивного дозиметра.

Табл 1. Условия хроматографирования производных аминокислот

Производное	Элюент	Скорость элюирования, мл/мин	Длина волны λ , нм	Время элюирования, мин
п-Хлоранилин	ацетонитрил-вода (58:42, об)	1,0	480	3,60
3,4-Дихлоранилин	ацетонитрил-0,01М фосфатный буфер (pH 2,7, 70:30, об)	0,8	450	5,48-5,51
N-Метиланилин	ацетонитрил-вода (60:40, об)	0,8	450	5,28-5,40
N,N-Диметиланилин	ацетонитрил-вода (70:30, объемных)	0,8	255	7,60-8,00
о-Толуидин	ацетонитрил-вода (70:30, об)	0,8	450	4,64-4,66
Дифениламин	ацетонитрил-вода (75:25, об)	0,9	280	4,3-4,32
Гидразин	ацетонитрил-0,01М фосфатный буфер (pH 2,7, 80:20, об)	0,8	650	1,96
1,1-Диметилгидразин	ацетонитрил-0,01М фосфатный буфер (pH 2,7, 60:40, об)	0,8	480	4,64

Десорбция образующихся на поверхности носителя нелетучих производных определяемых аминов является необходимой стадией для последующего количественного определения содержания этих веществ в воздухе методом ВЭЖХ. Для минимизации потерь определяемых соединений изучены условия элюирования производных с силикагеля различными растворителями. Для этого проводилась иммобилизация на силикагеле синтетически выделенных производных определяемых соединений, а также реагента, пропиткой носителя их ацетонитрильными растворами. При этом контролировали массу силикагеля и концентрацию пропитывающего раствора. После испарения растворителя иммобилизованные на носитель соединения смывали тремя порциями

метанола. Общий объем используемого растворителя 2 мл. Далее хроматографическим методом определяли массу производного ариламина на сорбционном фильтре. Десорбция хемосорбированных ариламинов для всех определяемых соединений близка к 100%.

Для изучения зависимости массы хемосорбционного ариламина от времени экспозиции пассивного дозиметра готовили серию пассивных химических дозиметров в одинаковых условиях. Эти дозиметры помещали в бокс, в атмосфере которого поддерживалась постоянная концентрация ариламина. Время экспозиции меняли от 10 минут до 8 часов. Хемосорбционный слой персональных пассивных химических дозиметров после различной по длительности экспозиции соответствующего амина был десорбирован и подвергался хроматографическому анализу. Условия хроматографирования при определении аминсоединений приведены в таблице 1.

Получены зависимости площади пика производных аминсоединений от времени экспозиции, рассчитана масса ариламина, хемосорбированного на чувствительном слое. По полученным данным была построена графическая зависимость массы поглощенного дозиметром анилина от времени экспозиции дозиметра, которая приведена на рисунке 3. Для различных аминсоединений расчет зависимостей аналогичен расчетам по анилину. Количество определений каждой концентрации было равно от 5 до 7.

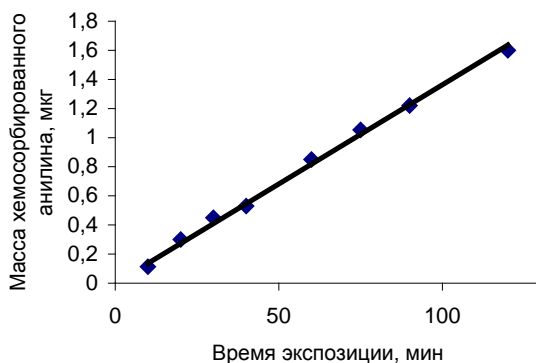


Рис. 3. Зависимость массы анилина, хемосорбированного пассивным дозиметром, от времени экспозиции токсиканта в воздухе

Физический смысл скорости пробоотбора (поглощения) сводится к тому объему воздуха, из которого присутствующее в нем вещество диффундирует в сорбент в единицу времени.

Эффективная скорость хемосорбции зависит от геометрических параметров дозиметра и коэффициента диффузии определяемого аминсоединения. Она вычисляется по формуле $U=D \cdot A/L$, где U – эффективная скорость хемосорбции в пассивном дозиметре; D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$); A – площадь поверхности сорбционной пластинки в дозиметре (см^2); L – длина пути диффузии (см). Геометрические параметры использованных пассивных дозиметров: площадь поверхности A $3,8 \text{ см}^2$, диаметр пластинки D 22 мм, длина диффузии L 1 см. Коэффициенты диффузии были определены расчетным путем по методу Чили и Петри. Рассчитанные коэффициенты диффузии представлены в таблице 2.

Практическая эффективная скорость хемосорбции вычислялась по формуле $U=m/(C \cdot t)$, где m – масса адсорбированного компонента (г); C – концентрация компонента в воздухе ($\text{г}/\text{см}^3$); t – время экспозиции (с). Рассчитанные значения эффективной скорости хемосорбции представлены в таблице 2. Как правило, практические значения скорости хемосорбции были выше рассчитанных.

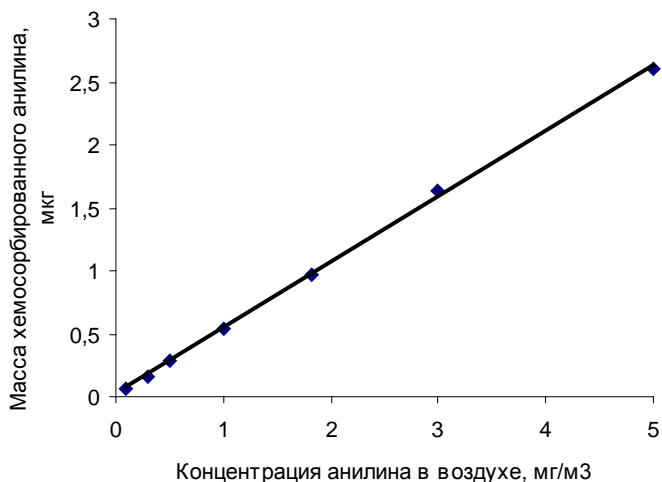


Рис.4.
Зависимость
массы
хемосорбирован-
ного анилина от
его концентрации
в воздухе (дли-
тельность экспо-
зиции 60 минут)

На рисунке 4 приведена зависимость массы хемосорбированного анилина от его концентрации в воздухе при длительности экспозиции дозиметра 1 час. Как видно из этой зависимости, достигается линейность отклика дозиметра в широкой области концентраций (от 0,1 до $5 \text{ мг}/\text{м}^3$).

Это указывает на возможность определения анилина в основных экологических ситуациях.

Изучено влияние полупроницаемых органосилоксановых мембран на эффективность хемосорбционного извлечения токсичных аминоксоединений из воздушных сред. Роль мембран в пассивном дозиметре заключается в избирательном (селективном) транспорте к сорбенту определяемых веществ. При этом мембрана должна препятствовать переносу к слою сорбента веществ, которые могут повлиять на хемосорбционное накопление аминоксоединений. В первую очередь это касается реакции гидролитической инактивации реагента парами воды по схеме $\text{RCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{ROH} + \text{HCl}$. Эта реакция может приводить к потере хемосорбционной активности слоя сорбента при длительной экспозиции пассивного дозиметра во влажной атмосфере. Уменьшить негативную роль реакции гидролиза можно за счет повышения концентрации реагента в слое сорбента или использования газопроницаемых мембран, обладающих гидрофобными свойствами, обеспечивающих хороший доступ всех определяемых соединений к слою сорбента.

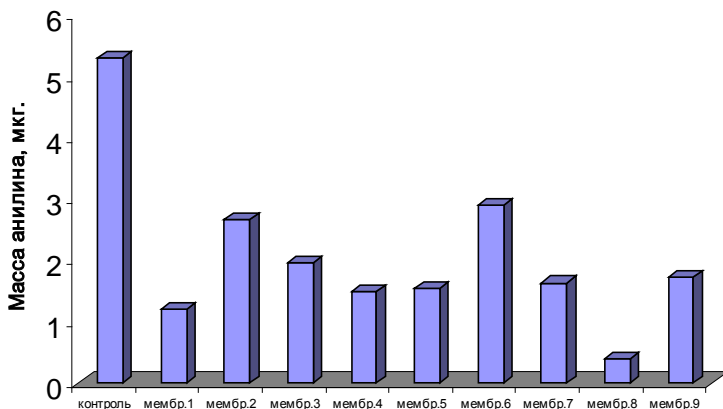


Рис.5.
Влияние природы органосилоксановых полупроницаемых мембран на массу хемосорбционно сконцентрированного анилина

Для исследования влияния природы мембран на скорость хемосорбционного концентрирования аминоксоединений были использованы девять мембран, которые предоставлены проф. Копыловым В.М. (ГНИИХТЭОС, Москва). Результаты исследования

органосилоксановых полупроницаемых мембран показали, что они уменьшают эффективную скорость хемосорбционного концентрирования веществ на сорбционном слое в 5-10 раз (рисунок 5). Лучшие результаты по селективности и скорости переноса определяемых веществ к сорбционному слою достигаются при использовании полупроницаемых мембран 2 и 6. Как видно, применение полупроницаемых мембран приводит к понижению чувствительности отклика пассивного дозиметра на присутствие токсикантов в воздухе. Пористость мембран, по данным изготовителя, составляет около 1 микрометра. Для большинства мембран влияние химической природы на проникание ариламина практически не сказывается и определяется, по-видимому, только толщиной пленки (мембраны 2-7 и 9). Толщина мембраны, в свою очередь, должна сильно зависеть от технологии изготовления. Низкое проникание анилина через мембрану 8 (мембрана из политриметилсилилвинилсилана), возможно, единственное проявление природы мембраны на коэффициент проникания через мембрану. Существенное влияние влажности воздуха помещений на эффективность хемосорбционного накопления не зафиксировано. В связи с этим основная часть исследований выполнена с использованием диффузионного варианта пассивного дозиметра, без использования полупроницаемой мембраны.

Цветометрия - один из вариантов оптической спектроскопии, основанный на разложении отраженного или поглощенного средой излучения в видимой части спектра на цветовые координаты. Они являются функциями от концентрации, по которым с помощью математического аппарата (в частности, с помощью компьютерной программы Photoshop) можно идентифицировать вещество и определить его содержание. По сравнению с визуальным вариантом оптического метода возрастает надежность идентификации, экспрессность анализа и на 3-4 порядка его чувствительность. Определение токсикантов в воздухе при содержаниях 0,05-30 мг/м³ возможно в результате сканирования цветометрических свойств слоя сорбента (интегральных интенсивностей красного, зеленого и синего цветов, рисунок 6). При определении 1,1-диметилгидразина, например, обратная величина интегральной интенсивности указанных цветов (1/RGB) от концентрации токсиканта в воздухе выражается уравнением регрессии $Y = 1,311X \text{ (мг/м}^3\text{)} + 0,042$ ($r = 0,995$ при $n=12$).

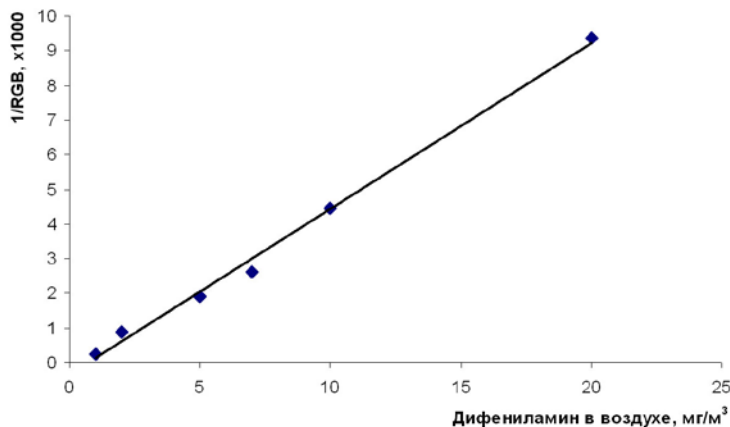


Рис.6.
Зависимость
интегральной
цветовой ин-
тенсивности
слоя сорбента
от
концентрации
дифениламина
в воздухе

В таблице 2 приведены основные операционные характеристики пассивных химических дозиметров на ароматические амины и гидразины, экспериментально полученные при 25°C. Пределы обнаружения определяли, выдерживая дозиметры при соответствующей концентрации ароматического амина или гидразина

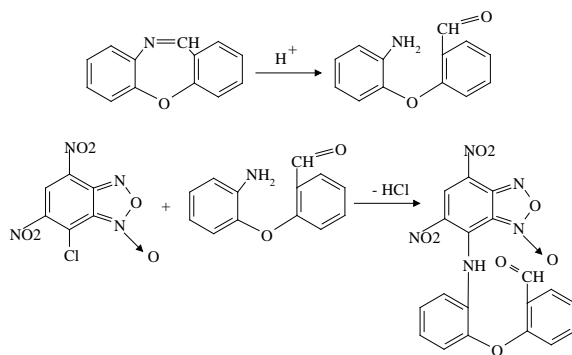
Табл. 2. Основные операционные характеристики пассивных химических дозиметров на ароматические амины и гидразины

Определяемое вещество	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^2/\text{с}$	Эффективная скорость хемосорбции, мл/мин	ПрО, $\text{мкг}/\text{м}^3$
Анилин	7,59	9,3	3
п-Хлоранилин	6,92	8,8	3
3,4-Дихлоранилин	6,44	8	3
N-Метиланилин	6,98	8,8	3
N,N-Диметиланилин	6,49	7,0	10
о-Толуидин	6,97	5,9	5
Дифениламин	5,39	7,6	10
Гидразин	18,26	10,8	3
1,1-Диметилгидразин	10,67	14,1	3

Особенность химического поведения аминсоединений (сильная изменчивость физико-химических свойств в зависимости от степени

замещения аминогруппы, наличие в аминосоединениях заместителей и их расположения в ароматическом ядре) предполагает влияние всех этих факторов на операционные характеристики химического дозиметра. Как видно из таблицы 2, предел обнаружения аминосоединений зависит от степени замещения аминогруппы и стерического фактора. Так, первичные амины, как правило, имеют более низкие значения пределов обнаружения, чем вторичные и третичные. Соответственно, первичные амины, обладая более высокими нуклеофильными свойствами, также имеют более высокие значения эффективной скорости хемосорбции, чем вторичные и третичные. Значения эффективной скорости хемосорбции использованы для расчета концентрации токсикантов в воздухе.

Для высокотоксичных веществ раздражающего действия 10-хлор-9,10-дигидрофенарсазина (ХДФ) и дибенз[b,f][1,4]оксазепина (ДБОЗ) характерны кратковременные выбросы в атмосферу при концентрациях, составляющих несколько ПДК. Наиболее эффективным приемом определения этих веществ в воздушной среде является использование индикаторных трубок, поэтому изучена возможность избирательных тест-определений в виде динитробенз-2,1,3-оксадиазольных производных.



Для ДБОЗ аналитическая реакция происходит после предварительного кислотного гидролиза определяемого вещества в хемосорбционном слое индикаторной трубки с образованием первичного ароматического амина. Последний реагирует с 7-хлор-4,6-динитробензофуросаном, образуя окрашенный в красный цвет ($\lambda_{\text{макс}}=500$ нм) продукт аналитической реакции. Оптимальное сочетание полноты реакции гидролиза с одной стороны и интенсивности, устойчивости, воспроизводимости окраски продукта аналитической

реакции с другой стороны достигалось при непосредственной пропитке ледяной уксусной кислотой носителя, предварительно модифицированного цветореагентом. Пределы визуального обнаружения в воздухе достигают 0.05 мг/м^3 .

Особое внимание при разработке и изготовлении персональных пассивных химических дозиметров было уделено их избирательности. Изучено влияние различных компонентов воздушных сред на результаты определения анилина, п-хлоранилина, 3,4-дихлоранилина, N-метиланилина, N,N-диметиланилина, о-толуидина, дифениламина, гидразина и 1,1-диметилгидразина. Такие компоненты воздушных сред, как алканы, галогенуглеводороды, спирты, оксиды серы и азота при обычных концентрациях не мешают хемосорбционному концентрированию ароматических аминов. Алкиламины и аммиак, присутствующие в воздушной среде, также взаимодействуют с реагентом с образованием соответствующих производных. Потенциальное влияние таких соединений исключается за счет использования хроматографического разделения. При условиях, соответствующих типичному содержанию алкиламинов и влажности воздуха, влияние этих соединений на хемосорбционное концентрирование с последующим ВЭЖХ определением ароматических аминов, не обнаруживалось.

Табл. 3. Результаты определения анилина, п-хлоранилина, 3,4-дихлоранилина и 1,1-диметилгидразина в воздухе

Определяемое вещество	Анализируемая матрица	Найдено $X \pm \Delta X$, мкг/м^3
Анилин, п-хлоранилин, 3,4-дихлоранилин	воздух помещений университета	не обнаружены
Анилин	воздух химической лаборатории	30 ± 2
п-Хлоранилин	воздух химической лаборатория	21 ± 2
3,4-Дихлоранилин	воздух химической лаборатории	$9,1 \pm 0,8$
Анилин	сигаретный дым	15 ± 2
1,1-Диметилгидразин	отходящие газы установки для сжигания ракетного топлива	3500 ± 130

Проведено определение содержания канцерогенных анилина, п-хлоранилина и 3,4-дихлоранилина в атмосфере лаборатории и в комнате для курения без активной вентиляции. Присутствие анилина, п-хлоранилина и 2,5-дихлоранилина в анализируемом воздухе подтверждено хроматографическим анализом их стандартной смеси и методом добавок. С учетом эффективной скорости хемосорбции токсикантов проведена оценка средневзвешенной концентрации ароматических аминов в воздухе (таблица 3).

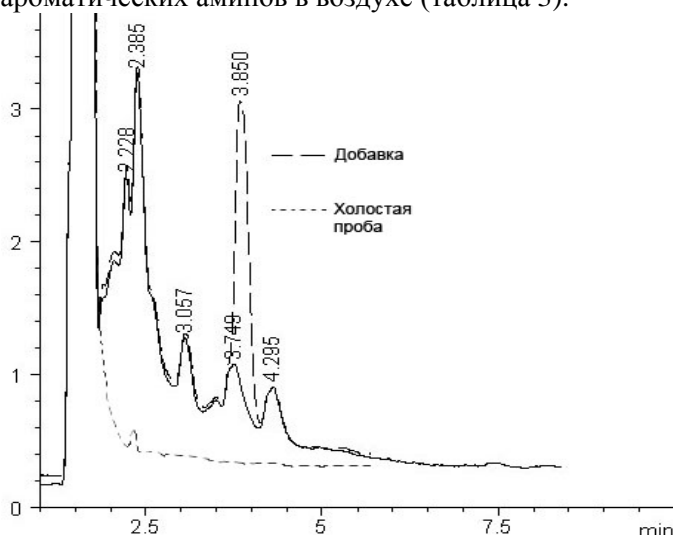


Рис.7.
Определение
анилина в
сигаретном дыме
(экспозиция дози-
метра 6 часов)

Доза - основная мера экспозиции, характеризующая количество вещества, которое воздействует на организм при ингаляции загрязнённого им воздуха, поглощении загрязнённой воды или пищи, контакте с кожей. При оценке экспозиции должен оцениваться не только ее уровень, но и фактор времени. Это даёт возможность косвенно судить о получаемой дозе, если она не может быть определена непосредственно с помощью анализа крови или других биосред. Для оценки риска, не связанного с профессией, доза обычно рассчитывается на период жизни продолжительностью 70 лет (мг или мкг/кг-день). Если индивидуумы подвергаются воздействию канцерогена при разных путях поступления канцерогена, то проводится расчет канцерогенного риска для каждого из анализируемых путей поступления и на последнем этапе - общего

суммарного канцерогенного риска для всех анализируемых путей поступления в организм.

Табл. 4. Оценка дозы и канцерогенного риска при реальных условиях экспозиции аминсоединений

Анализируемая матрица	найденно $X \pm \Delta X$, мкг/м^3	Доза среднесуточная, мкг/день	Индивидуальный канцерогенный риск	Уровень риска
Анилин в химической лаборатории	30	576	$3,4 \cdot 10^{-3}$	высокий
п-Хлоранилин в лаборатории	21	402	$2,4 \cdot 10^{-3}$	высокий
3,4-Дихлоранилин в лаборатории	9	172	$1 \cdot 10^{-3}$	средний
Анилин в сигаретном дыме	15	288	$1,7 \cdot 10^{-3}$	высокий
1,1-Диметилгидразин в отходящих газах	3500	67120	$4,91 \cdot 10^{-1}$	чрезвычайно высокий

Проведен расчет дозы и индивидуального канцерогенного риска для анилина, п-хлоранилина, 3,4-дихлоранилина и 1,1-диметилгидразина (таблица 4). Концентрации токсикантов определены при помощи персональных пассивных химических дозиметров. Значения констант проникания через кожу, а также факторов канцерогенного потенциала при ингаляционном и кожном пути попадания в организм токсиканта взяты из международных баз данных по токсическим свойствам веществ. Использованы концентрации, полученные по результатам испытаний предложенных пассивных химических дозиметров в атмосфере лаборатории, комнате для курения, а также при оценке безопасности процесса сжигания ракетного топлива.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложен пассивный пробоотборник, предназначенный для определения длительной экспозиции следовых количеств ароматических аминов (анилин, п-хлоранилин, 3,4-дихлоранилин,

о-толуидин, N-метиланилин, N,N-диметиланилин, дифениламин) и гидразинов (гидразин, 1,1-диметилгидразин) в воздухе, движущихся к химически модифицированному сорбенту за счет свободной диффузии. Установлена эффективная скорость их хемосорбционного накопления на сорбенте. Пределы обнаружения веществ в виде 5,7-динитробензофуразановых производных составляют 3-10 мкг/м³.

2. Выявлено влияние природы полупроницаемых органосилоксановых мембран различной природы на эффективность хемосорбционного концентрирования ароматических аминов и гидразинов из воздушной среды. Лучшие результаты достигаются при использовании мембран из сшитого поликарбонатполидиметилметилвинилсилоксана с концевыми аллилфенольными группами и метакрилоксипропильными группами в силоксановой цепи и из несшитого поликарбонат-полидиметилсилоксана. Остальные мембраны в 5-10 раз уменьшают эффективную скорость накопления токсикантов на сорбенте.

3. Предложены индикаторные трубки для определения 10-хлор-9,10-дигидрофенарсазина и дибенз[b,f][1,4]оксазепина в воздухе с пределами обнаружения, достигающими 50 мкг/м³.

4. Для определения токсикантов в воздухе при содержаниях 0,02 - 30 мг/м³ использованы результаты сканирования цветометрических свойств окрашенной зоны индикации слоя сорбента (интегральные интенсивности красного, зеленого и синего цветов 1/RGB сорбента), разработаны методики сорбционно-хроматографического определения ароматических аминов в воздухе.

5. Предложены методики хемосорбционного определения ряда ароматических аминов и гидразинов в атмосфере химической лаборатории, комнат для курения и отходящих газов при сжигании 1,1-диметилгидразина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием.

6. Проведена оценка полученной организмом человека дозы токсикантов и связанного с этим риска канцерогенного заболевания.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Евгеньев М. И., Гармонов С.Ю., Белов П.Е., Цехмистер В.И., Дружинин А.А. Тест-метод определения токсичных веществ раздражающего действия в воздушной среде//Ж. аналит. химии. 2003. Т.58. №5. С.542-546

2. Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Белов П.Е. Персональные пассивные химические дозиметры для определения экспозиции токсичных аминокислот в воздухе//Вестник КГТУ. 2003. №1. С. 49-56

3. Белов П.Е., Исмаилова Р.Н., Гармонов С.Ю., Евгеньев М.И., Евгеньева И.И. Трубки для визуального и сорбционно-хроматографического определения ароматических аминов и гидразинов в воздухе. Тез. докл. Всерос. симп. "Тест-методы химического анализа". М. 2001. С.48

4. Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Белов П.Е., Цехмистер Г.И., Дружинин А.А. Тест-методы обнаружения и определения токсичных веществ раздражающего действия в воздушной среде. Там же, С.47

5. Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Белов П.Е. Сорбционно-хроматографическое определение ароматических аминов и гидразинов в воздухе. Тез. докл. Поволжской конференции по аналитической химии. Казань. 2001. С.114

6. Белов П.Е., Гармонов С.Ю., Евгеньев М.И., Евгеньева И.И. Химическая дозиметрия токсичных аминокислот в воздушной среде. Тез. докл. II научн. конф. мол. ученых, аспирантов и студентов научно-образов. центра КГУ "Матер. и технологии 21 века". Казань 2002. С.28

7. Евгеньева И.И., Евгеньев М.И., Белов П.Е., Гармонов С.Ю. Персональные пассивные химические дозиметры для определения экспозиции токсичных аминокислот в воздухе. Тез. докл. V Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-2003". С-Пб. 2003. С.202

8. Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Белов П.Е., Евгеньева И.И. Тест-методы для определения токсичных аминокислот в воздушных средах. Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань. - 2003. - С.299

9. Евгеньев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Белов П.Е. Персональные пассивные химические дозиметры для определения экспозиции токсичных аминокислот в воздухе. Там же, С.297